

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
7. Juli 2005 (07.07.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/061447 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C07C 303/00**

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/014444

(22) Internationales Anmeldedatum:
17. Dezember 2004 (17.12.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 60 026.4 19. Dezember 2003 (19.12.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): BASF AKTIENGESellschaft [DE/DE]; Carl-
Bosch-Str. 38, 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BOTTKE, Nils

[DE/DE]; Werderstr. 12, 68165 Mannheim (DE). TROP-
SCH, Jürgen [DE/DE]; Im Oberen Berg 81, 67354
Römerberg (DE). NARBESHUBER, Thomas [AT/DE];
Lameystr. 18, 68165 Mannheim (DE). STEPHAN, Jür-
gen [DE/DE]; Meerfeldstr. 61, 68163 Mannheim (DE).
RÖPER, Michael [DE/DE]; Pegauer Str. 10, 67157
Wachenheim (DE). HEIDEMANN, Thomas [DE/DE];
Paul-Klee-Strasse 2b, 68519 Viernheim (DE). STEIN-
BRENNER, Ulrich [DE/DE]; Müller-Thurgau-Weg
20, 67435 Neustadt (DE). BENFER, Regina [DE/DE];
Akazienweg 23, 67122 Altrip (DE).

(74) Anwalt: HÖRSCHLER, Wolfram; Isenbruck Bösl
Hörschler Wichmann Huhn, Theodor-Heuss-Anlage 12,
68165 Mannheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING ALKYLARYL COMPOUNDS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ALKYLARYL-VERBINDUNGEN

(57) Abstract: The production of alkylaryl compounds comprises the following stages: a) reaction of a C₄/C₅ olefin mixture on a metathesis catalyst to produce a C₄₋₈ olefin mixture containing 2-pentene and the optional isolation of the C₄₋₈ olefin mixture; b) isolation of between 5 and 100 % of the 2-pentene obtained in step a) and subsequent reaction on an isomerisation catalyst to form a mixture of 2-pentene and 1-pentene, which is returned to stage a); c) dimerisation of the C₄₋₈ olefin mixture obtained in stage b) after the isolation process, to form a mixture containing C₈₋₁₆ olefins, isolation of the C₈₋₁₆ olefins and optional isolation of a partial stream of the latter; d) reaction of the C₈₋₁₆ olefin mixtures obtained in stage c) or the partial stream with an aromatic hydrocarbon in the presence of an alkylation catalyst, to form alkyl aromatic compounds, whereby prior to the reaction an additional 0 to 60 wt. % linear olefins, in relation to the C₈₋₁₆ olefin mixtures obtained in stage c), can be added; e) optional sulphonation of the alkyl aromatic compounds obtained in stage d) and neutralisation to form alkylaryl sulphonates, whereby prior to the sulphonation an additional 0 to 60 wt. % linear alkyl benzols, in relation to the alkyl aromatic compounds obtained in stage d), can be added, provided that there were no admixtures in stage d); f) optional mixing of the alkylaryl sulphonates obtained in stage e) with between 0 and 60 wt. %, linear alkylaryl sulphonates, in relation to the alkylaryl sulphonates obtained in stage e), provided that there were no admixtures in stages d) and e).

(57) Zusammenfassung: Die Herstellung von Alkylaryl-Verbindungen erfolgt durch a) Umsetzung eines C₄/C₅-Olefin-Gemisches an einem Metathesekatalysator zur Herstellung eines 2-Penten enthaltenden C₄₋₈-Olefin-Gemisches und gegebenenfalls Abtrennung des C₄₋₈-Olefin-Gemisches, b) Abtrennung von 5 bis 100% des in Stufe a) erhaltenen 2-Pentens und nachfolgende Umsetzung an einem Isomerisierungskatalysator zu einem Gemisch aus 2-Penten und 1-Penten, das in Stufe a) zurückgeführt wird, c) Dimerisierung des in Stufe b) nach der Abtrennung erhaltenen C₄₋₈-Olefin-Gemisches in Gegenwart eines Dimerisierungskatalysators zu einem C₈₋₁₆-Olefin enthaltenden Gemisch, Abtrennung der C₈₋₁₆-Olefine und gegebenenfalls Abtrennung eines Teilstroms davon, d) Umsetzung der in Stufe c) erhaltenen C₈₋₁₆-Olefin-Gemische beziehungsweise des Teilstroms mit einem aromatischen Kohlenwasserstoff in Gegenwart eines Alkylierungskatalysators zur Bildung von alkylaromatischen Verbindungen, wobei vor der Umsetzung zusätzlich 0 bis 60 Gew.-%, bezogen auf die in Stufe c) erhaltenen C₈₋₁₆-Olefin-Gemische, an linearen Olefinen zugesetzt werden können, e) gegebenenfalls Sulfonierung der in Stufe d) erhaltenen alkylaromatischen Verbindungen und Neutralisation zu Alkylarylsulfonaten, wobei vor der Sulfonierung zusätzlich 0 bis 60 Gew.-%, bezogen auf die in Stufe d) erhaltenen alkylaromatischen Verbindungen, an linearen Alkylbenzolen zugesetzt werden können, sofern keine Zumischung in Stufe d) erfolgt ist, f) gegebenenfalls Abmischen der in Stufe e) erhaltenen Alkylarylsulfonate mit 0 bis 60 Gew.-%, bezogen auf die in Stufe e) erhaltenen Alkylarylsulfonate, an linearen Alkylarylsulfonaten, sofern keine Zumischungen in Stufen d) und e) erfolgt sind.

WO 2005/061447 A2



KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL,

PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Verfahren zur Herstellung von Alkylaryl-Verbindungen

Beschreibung

5 Die vorliegende Erfindung betrifft Verfahren zur Herstellung von Alkylaryl-Verbindungen, insbesondere Alkylarylsulfonaten, nach dem Verfahren erhältliche Alkyl-
aryle und Alkylarylsulfonate, die Verwendung der Alkylarylsulfonate als Tenside, vor-
zugsweise in Wasch- und Reinigungsmitteln, und diese enthaltende Wasch- und Rei-
nigungsmittel.

10

Alkylbenzolsulfonate (ABS) werden seit langer Zeit als Tenside in Wasch- und Reini-
gungsmitteln eingesetzt. Nachdem zunächst derartige Tenside auf Basis von Tetrapro-
pylen eingesetzt wurden, die jedoch schlecht biologisch abbaubar waren, wurden in
der Folgezeit möglichst lineare Alkylbenzolsulfonate (LAS) hergestellt und verwendet.

15 Lineare Alkylbenzolsulfonate weisen jedoch nicht in allen Anwendungsbereichen aus-
reichende Eigenschaftsprofile auf.

So wäre es zum Beispiel vorteilhaft, ihre Kaltwascheigenschaften oder ihre Eigenschaf-
ten in hartem Wasser zu verbessern. Ebenso wünschenswert ist die leichte Formulier-
20 barkeit, die sich aus der Viskosität der Sulfonate und deren Löslichkeit ergibt. Diese
verbesserten Eigenschaften werden durch geringfügig verzweigte Verbindungen bzw.
Mischungen von geringfügig verzweigten Verbindungen mit linearen Verbindungen
erreicht, wobei man jedoch das richtige Maß an Verzweigung und/oder das richtige
Maß an Mischung erzielen muß. Zu starke Verzweigungen benachteiligen die biologi-
25 sche Abbaubarkeit der Produkte. Zu lineare Produkte beeinflussen die Viskosität und
die Löslichkeit der Sulfonate negativ.

Darüber hinaus spielt der Anteil an terminalen Phenylalkanen (2-Phenylalkane und 3-
Phenylalkane) zu internen Phenylalkanen (4-, 5-, 6- etc. Phenylalkane) eine Rolle für
30 die Produkteigenschaften. Ein 2-Phenylanteil von etwa 30 % und ein 2- und 3-
Phenylanteil von etwa 50 % können hinsichtlich der Produktqualität (Löslichkeit, Visko-
sität, Wascheigenschaften) vorteilhaft sein.

Tenside mit zu hohen 2- und 3-Phenylgehalten können den wesentlichen Nachteil auf-
35 weisen, dass die Verarbeitbarkeit der Produkte durch einen starken Anstieg der Visko-
sität der Sulfonate leidet.

Darüber hinaus kann sich ein nicht optimales Löslichkeitsverhalten ergeben. So ist z.B. der Krafft-Punkt einer Lösung von LAS mit sehr hohen oder sehr niedrigen 2- und 3-Phenylanteilen um bis zu 10-20 °C höher als bei optimaler Wahl des 2- und 3-Phenylanteils.

5

Das erfindungsgemäße Verfahren bietet den wesentlichen Vorteil, dass durch die Kombination von Metathese und Dimerisierung mit zwischengeschalteter Isomerisierung von 2-Penten ein einzigartiges Olefingemisch erhalten wird, welches nach Alkylierung eines Aromaten, Sulfonierung und Neutralisation ein Tensid liefert, das sich durch seine Kombination von hervorragenden Anwendungseigenschaften (Löslichkeit, Viskosität, Stabilität gegen Wasserhärte, Wascheigenschaften, biologischer Abbaubarkeit) auszeichnet. Hinsichtlich der biologischen Abbaubarkeit von Alkylarylsulfonaten sind Verbindungen, die weniger stark an Klärschlamm adsorbiert werden als herkömmliches LAS, besonders vorteilhaft.

15

Daher sind zu einem gewissen Grad verzweigte Alkylbenzolsulfonate entwickelt worden.

WO 99/05241 betrifft Reinigungsmittel, die verzweigte Alkylarylsulfonate als Tenside enthalten. Die Alkylarylsulfonate werden durch Dimerisierung von Olefinen zu Vinylidenolefinen und nachfolgende Alkylierung von Benzol an einem formselektiven Katalysator wie MOR oder BEA erhalten. Darauf folgt eine Sulfonierung.

WO 02/44114 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Alkylarylsulfonaten, bei dem nach unterschiedlichen Verfahren erhältliche einfach verzweigte C₁₀₋₁₄-Olefine mit einem aromatischen Kohlenwasserstoff in Gegenwart von Zeolithen des Typs Faujasit als Alkylierungskatalysator umgesetzt werden. Die C₁₀₋₁₄-Olefine können beispielsweise durch Metathese eines C₄-Olefin-Gemisches, gefolgt von einer Dimerisierung des erhaltenen 2-Pentens und/oder 3-Hexens an einem Dimerisierungskatalysator, hergestellt werden. Alternative Verfahren sind eine Extraktion, Fischer-Tropsch-Synthese, Dimerisierung oder Isomerisierung von Olefinen.

WO 02/14266 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Alkylarylsulfonaten, bei dem zunächst eine Metathese eines C₄-Olefin-Gemisches zur Herstellung von 2-Penten und/oder 3-Hexen durchgeführt wird und die Produkte einer Dimerisierung unterworfen werden. Sodann erfolgt eine Alkylierung in Gegenwart eines Alkylierungskatalysators, worauf sich eine Sulfonierung und Neutralisation anschließt.

35

Die bislang zur Alkylierung eingesetzten Olefine weisen teilweise einen zu hohen oder zu niedrigen Verzweigungsgrad auf bzw. ergeben ein nicht optimales Verhältnis terminaler zu interner Phenylalkane. Zum anderen Teil werden sie aus teuren Ausgangsstoffen wie zum Beispiel Propen oder alpha-Olefinen hergestellt, und teilweise beträgt der Anteil der für die Tensidherstellung interessanten Olefinfraktionen nur etwa 20 %. Dies führt zu teuren Aufarbeitungsschritten. Die prioritätsältere, nicht vorveröffentlichte DE-A 102 61 481 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Alkylarylsulfonaten durch

- 10 a) Umsetzung eines C₄-Olefin Gemisches an einem Metathesekatalysator zur Herstellung eines 2-Penten und/oder 3-Hexen enthaltenden Olefin Gemisches und gegebenenfalls Abtrennung von 2-Penten und/oder 3-Hexen,
- 15 b) Dimerisierung des in Stufe a) erhaltenen 2-Pentens und/oder 3-Hexens in Gegenwart eines Dimerisierungskatalysators zu einem C₁₀₋₁₂-Olefin enthaltenden Gemisch, Abtrennung der C₁₀₋₁₂-Olefine und Abtrennung von 5 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die abgetrennten C₁₀₋₁₂-Olefine, an Leichtsieder-Bestandteilen der C₁₀₋₁₂-Olefine,
- 20 c) Umsetzung der in Stufe b) erhaltenen C₁₀₋₁₂-Olefin Gemische mit einem aromatischen Kohlenwasserstoff in Gegenwart eines Alkylierungskatalysators zur Bildung von alkylaromatischen Verbindungen, wobei vor der Umsetzung zusätzlich 0 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die in Stufe b) erhaltenen C₁₀₋₁₂-Olefin Gemische, an linearen Olefinen zugesetzt werden können,
- 25 d) Sulfonierung der in Stufe c) erhaltenen alkylaromatischen Verbindungen und Neutralisation zu Alkylarylsulfonaten, wobei vor der Sulfonierung zusätzlich 0 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 50 Gew.-% bezogen auf die in Stufe c) erhaltenen alkylaromatischen Verbindungen an linearen Alkylbenzolen zugesetzt werden können, sofern keine Zumischung in Stufe c) erfolgt ist,
- 30 e) gegebenenfalls Abmischen der in Stufe d) erhaltenen Alkylarylsulfonate mit 0 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 30 Gew.-% bezogen auf die in Stufe d) erhaltenen Alkylarylsulfonate, an linearen Alkylarylsulfonaten, sofern keine Zumischungen in Stufen c) und d) erfolgt sind.
- 35

Die letztgenannten Verfahren führen nicht in allen Fällen zu Produkten, die ein gewünschtes Eigenschaftsspektrum zeigen.

5 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung von Alkylaryl-Verbindungen, insbesondere Alkylarylsulfonaten, die zumindest teilweise verzweigt sind und damit für den Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln gegenüber den bekannten Verbindungen vorteilhafte Eigenschaften aufweisen. Sie sollen insbesondere ein geeignetes Eigenschaftsprofil aus biologischer Abbaubarkeit, Unempfindlichkeit gegen Wasserhärte, Löslichkeit und Viskosität bei der Herstellung und
10 beim Einsatz aufweisen. Zudem sollen die Alkylarylsulfonate kostengünstig herstellbar sein.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Alkylaryl-Verbindungen durch
15

- a) Umsetzung eines C_4/C_5 -Olefin-Gemisches an einem Metathesekatalysator zur Herstellung eines 2-Penten enthaltenden C_{4-8} -Olefin Gemisches und gegebenenfalls Abtrennung des C_{4-8} -Olefin Gemisches,
- 20 b) Abtrennung von 5 bis 100% des in Stufe a) erhaltenen 2-Pentens und nachfolgende Umsetzung an einem Isomerisierungskatalysator zu einem Gemisch aus 2-Penten und 1-Penten, das in Stufe a) zurückgeführt wird,
- 25 c) Dimerisierung des in Stufe b) nach der Abtrennung erhaltenen C_{4-8} -Olefin Gemisches in Gegenwart eines Dimerisierungskatalysators zu einem C_{8-16} -Olefine enthaltenden Gemisch, Abtrennung der C_{8-16} -Olefine und gegebenenfalls Abtrennung eines Teilstroms davon,
- 30 d) Umsetzung der in Stufe c) erhaltenen C_{8-16} -Olefin Gemische beziehungsweise des Teilstroms mit einem aromatischen Kohlenwasserstoff in Gegenwart eines Alkylierungskatalysators zur Bildung von alkylaromatischen Verbindungen, wobei vor der Umsetzung zusätzlich 0 bis 60 Gew.-%, bezogen auf die in Stufe c) erhaltenen C_{8-16} -Olefin Gemische, an
35 linearen Olefinen zugesetzt werden können,

- 5 e) gegebenenfalls Sulfonierung der in Stufe d) erhaltenen alkylaromatischen Verbindungen und Neutralisation zu Alkylarylsulfonaten, wobei vor der Sulfonierung zusätzlich 0 bis 60 Gew.-%, bezogen auf die in Stufe d) erhaltenen alkylaromatischen Verbindungen, an linearen Alkylbenzolen zugesetzt werden können, sofern keine Zumischung in Stufe d) erfolgt ist,
- 10 f) gegebenenfalls Abmischen der in Stufe e) erhaltenen Alkylarylsulfonate mit 0 bis 60 Gew.-%, bezogen auf die in Stufe e) erhaltenen Alkylarylsulfonate, an linearen Alkylarylsulfonaten, sofern keine Zumischungen in Stufen d) und e) erfolgt sind.

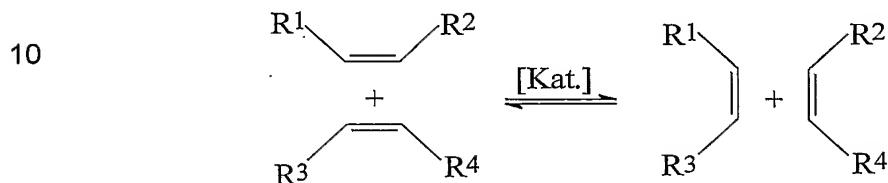
15 Die Kombination einer Metathese von C_4/C_5 -Olefinen mit einer nachfolgenden Isomerisierung von 2-Penten und Dimerisierung und Alkylierung von aromatischen Kohlenwasserstoffen erlaubt unter den genannten Bedingungen die Verwendung preisgünstiger Ausgangsstoffe und von Herstellungsverfahren, welche die gewünschten Produkte in hohen Ausbeuten zugänglich machen.

20 Es wurde erfindungsgemäß gefunden, dass durch Metathese von C_4/C_5 -Olefinen Produkte erhalten werden, die sich nach teilweiser Isomerisierung und Rückführung von 2-Penten zu leicht verzweigten C_{8-16} -Olefin-Gemischen dimerisieren lassen. Diese Gemische lassen sich durch Einstellen des gewünschten Verzweigungsgrades, zum Beispiel durch selektive Dimerisierung oder Abtrennung eines Teilstroms und/oder Zusatz linearer Olefine vorteilhaft bei der Alkylierung von aromatischen Kohlenwasserstoffen einsetzen, wobei Produkte erhalten werden, die nach Sulfonierung und Neutralisation Tenside ergeben, die überragende Eigenschaften, insbesondere hinsichtlich der Empfindlichkeit gegen Härte bildende Ionen, der Löslichkeit der Sulfonate, der Viskosität der Sulfonate und ihrer Wascheigenschaften aufweisen. Darüber hinaus ist das vorliegende Verfahren äußerst kostengünstig, da die Produktströme so flexibel gestaltet werden können, dass keine Nebenprodukte anfallen. Ausgehend von einem C_4 -Strom, nach einer ersten C_5 -Rückführung dann ausgehend von einem C_4/C_5 -Strom, werden durch die erfindungsgemäße Metathese lineare, interne Olefine hergestellt, die sodann über den Dimerisierungsschritt in verzweigte Olefine überführt werden.

35 Stufe a) des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die Umsetzung eines C_4/C_5 -Olefin Gemisches an einem Metathesekatalysator zur Herstellung eines C_{4-8} -Olefin Gemisches und gegebenenfalls Abtrennung von C_{4-8} -Olefinen. Die Metathese

kann beispielsweise wie in WO 00/39058 oder DE-A-100 13 253 beschrieben, durchgeführt werden.

Die Olefinmetathese (Disproportionierung) beschreibt in ihrer einfachsten Form die reversible, metallkatalysierte Umalkylierung von Olefinen durch Bruch oder Neuformierung von C=C-Doppelbindungen gemäß nachfolgender Gleichung:



15

Im speziellen Fall der Metathese von acyclischen Olefinen unterscheidet man zwischen Selbstmetathese, bei der ein Olefin in ein Gemisch zweier Olefine unterschiedlicher molarer Masse übergeht (beispielsweise: Propen → Ethen + 2-Buten), und Kreuz- oder Co-Metathese, die eine Reaktion zweier unterschiedlicher Olefine beschreibt (Propen + 1-Buten → Ethen + 2-Penten). Ist einer der Reaktionspartner Ethen, so spricht man im Allgemeinen von einer Ethenolyse.

25

Als Metathesekatalysatoren eignen sich prinzipiell homogene und heterogene Übergangsmetall-Verbindungen, insbesondere die der VI. bis VIII.-Nebengruppe des Periodensystems der Elemente sowie homogene und heterogene Katalysatorsysteme, in denen diese Verbindungen enthalten sind.

30

Unterschiedliche Metathese-Verfahren, die von C₄-Strömen ausgehen, sind erfindungsgemäß einsetzbar.

35

Die DE-A-199 32 060 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von C₅-/C₆-Olefinen durch Umsetzung eines Ausgangsströms, der 1-Buten, 2-Buten und Isobuten enthält, zu einem Gemisch aus C₂₋₆-Olefinen. Dabei wird aus Butenen insbesondere Propen gewonnen. Zusätzlich werden Hexen und Methylpenten als Produkte ausgeschleust. In der Metathese wird kein Ethen zudosiert. Gegebenenfalls wird in der Metathese gebildetes Ethen in den Reaktor zurückgeführt.

Ein bevorzugtes Verfahren zur Herstellung von gegebenenfalls Propen und Hexen aus einem, olefinische C_4 -Kohlenwasserstoffe enthaltenden Raffinat-II-Ausgangsstrom ist dadurch gekennzeichnet, dass

- 5 a) in Gegenwart eines Metathesekatalysators, der mindestens eine Verbindung eines Metalls der VI.b, VII.b oder VIII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente enthält, eine Metathesereaktion durchgeführt wird, im Rahmen derer im Eingangsstrom enthaltene Butene mit Ethen zu einem Ethen, Propen, Butene, 2-Penten, 3-Hexen und Butane enthaltenden Gemisch umgesetzt werden, wobei
10 bezogen auf die Butene bis 0,6 Moläquivalente Ethen eingesetzt werden können,
- b) der so erhaltene Austragsstrom zunächst destillativ getrennt wird in gegebenenfalls eine C_2 - C_3 -Olefine enthaltende Leichtsiederfraktion **A** sowie in eine C_4 - C_6 -Olefine und Butane enthaltende Schwersiederfraktion,
15
- c) die aus b) gegebenenfalls erhaltene Leichtsiederfraktion A anschließend destillativ in eine Ethen enthaltende Fraktion und eine Propen enthaltende Fraktion getrennt wird, wobei die Ethen enthaltende Fraktion in den Verfahrensschritt a) zurückgeführt wird und die Propen enthaltende Fraktion als Produkt ausgeschleust wird,
20
- d) die aus b) erhaltene Schwersiederfraktion anschließend destillativ in eine Butene und Butane enthaltende Leichtsiederfraktion **B**, eine 2-Penten enthaltende Mittelsiederfraktion **C** und in eine 3-Hexen enthaltende Schwersiederfraktion **D** getrennt wird,
25
- e) wobei die Fraktionen **B** und gegebenenfalls **C** komplett oder teilweise in den Verfahrensschritt a) zurückgeführt werden und die Fraktion **D** und gegebenenfalls **C** als Produkt ausgeschleust werden.

30

Ein alternatives bevorzugtes Verfahren zur Herstellung von C_6 -Alkenen aus einem C_4 -Alkene enthaltenden Kohlenwasserstoffstrom (Ausgangsstrom $C_4^=$) ist dadurch gekennzeichnet, dass man

- 35 a) in einem Schritt a) den Strom $C_4^=$ mit einem Metathesekatalysator, der mindestens eine Verbindung eines Metalls der VI.b, VII.b oder VIII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente enthält, in Kontakt bringt, wobei zumindest ein

Teil der C₄-Alkene zu C₂- bis C₆-Alkenen umgesetzt wird, und den dabei gebildeten C₂- bis C₆-Alkene enthaltenden Stoffstrom (Strom C₂₋₆) von dem Metathesekatalysator abtrennt,

- 5 b) in einem Schritt b) aus dem Strom C₂₋₆ Ethylen destillativ entfernt und so einen C₃- bis C₆-Alkene enthaltenden Stoffstrom herstellt (Strom C₃₋₆) und einen im Wesentlichen aus Ethylen bestehenden Stoffstrom (Strom C₂) herstellt,
- 10 c) in einem Schritt c) den Strom C₃₋₆ destillativ in einen im wesentlichen aus Propylen bestehenden Stoffstrom (Strom C₃), einen im wesentlichen aus C₆-Alkenen bestehenden Stoffstrom (Strom C₆) und einen oder mehrere Stoffströme, ausgewählt aus folgender Gruppe: einen im wesentlichen aus C₄-Alkenen bestehenden Stoffstrom (Strom C₄), einen im wesentlichen aus C₅-Alkenen bestehenden Stoffstrom (Strom C₅) und einen im wesentlichen aus C₄- und C₅-Alkenen bestehenden Stoffstrom (Strom C₄₋₅) auftrennt,
- 15 d) in einem Schritt d) einen oder mehrere Stoffströme bzw. Teile davon, ausgewählt aus der Gruppe Strom C₄, Strom C₅ und Strom C₄₋₅ ganz oder teilweise zur Herstellung von Ausgangsstrom C₄ verwendet (Recyclestrom), und gegebenenfalls den oder die Ströme, bzw. den oder die Teile davon, die nicht Recyclestrom sind, ausschleust.
- 20

Der Ausgangsstrom C₄ wird dabei nach einem Verfahren, wie es in der EP-A 1069101 beschrieben ist, einer Metathesereaktion unterworfen.

25

Die Verfahren werden unter der Maßgabe eines Zusatzes von teilweise isomerisiertem 2-Penten durchgeführt.

30 Die Metathesereaktion gemäß Schritt a) wird dabei vorzugsweise in Gegenwart von heterogenen, nicht oder nur geringfügig isomerisierungsaktiven Metathesekatalysatoren durchgeführt, die aus der Klasse der auf anorganischen Trägern aufgebracht Übergangsmetallverbindungen von Metallen der VI.b, VII.b oder VIII. Gruppe des Periodensystems der Elemente ausgewählt sind.

35 Bevorzugt wird als Metathesekatalysator Rheniumoxid auf einem Träger, vorzugsweise auf γ -Aluminiumoxid oder auf Al₂O₃/B₂O₃/SiO₂-Mischträgern eingesetzt.

Insbesondere wird als Katalysator $\text{Re}_2\text{O}_7/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mit einem Rheniumoxidgehalt von 1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt 6 bis 12 Gew.-% eingesetzt.

- 5 Die Metathese wird bei Flüssigfahrweise vorzugsweise bei einer Temperatur von 0 bis 150°C, besonders bevorzugt 20 bis 80°C sowie einem Druck von 2 bis 200 bar, besonders bevorzugt 5 bis 30 bar, durchgeführt.

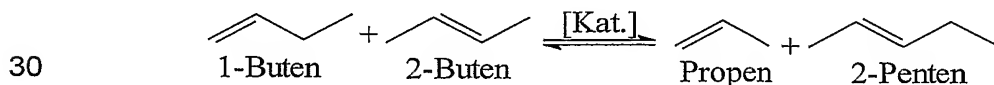
- 10 Wenn die Metathese in der Gasphase durchgeführt wird, beträgt die Temperatur vorzugsweise 20 bis 300°C, besonders bevorzugt 50 bis 200°C. Der Druck beträgt in diesem Fall vorzugsweise 1 bis 20 bar, besonders bevorzugt 1 bis 5 bar. Detaillierte Angaben zur Metathesereaktion finden sich wiederum in der EP-A 1069101.

- 15 Die nachfolgende Aufarbeitung des bei der Metathese gebildeten Stroms C_{2-6} erfolgt in den eingangs beschriebenen Schritten c) und d).

- 20 Die einzelnen Ströme und Fraktionen können die genannten Verbindungen/Olefine enthalten oder aus ihnen bestehen. Im Fall, dass sie aus den Strömen oder Verbindungen bestehen, ist die Gegenwart kleinerer Mengen anderer Kohlenwasserstoffe nicht ausgeschlossen.

- 25 Um das erfindungsgemäße Verfahren in mehreren Variationen näher zu erläutern, wird die im Metathesereaktor stattfindende Umsetzung in drei wichtige Einzelreaktionen unterteilt:

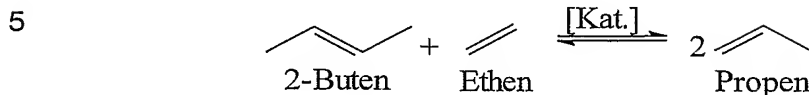
1. Kreuzmetathese von 1-Buten mit 2-Buten



2. Selbstmetathese von 1-Buten



3. Gegebenenfalls Ethenolyse von 2-Buten



10 Durch Rückführung des teilweise isomerisierten 2-Pentens ergeben sich weitere länger-kettige Produkte.

In Abhängigkeit vom jeweiligen Bedarf an den Zielprodukten Propen und He-
 xen/Hepten/Octen (die Bezeichnung Hexen usw. beinhaltet unter anderem eventuell
 gebildete Isomere) bzw. 2-Penten kann die äußere Massenbilanz des Verfahrens ge-
 15 zielt durch variablen Einsatz von Ethen und durch Verschiebung des Gleichgewichts
 durch Rückführung bestimmter Teilströme beeinflusst werden. So wird beispielsweise
 die 3-Hexenausbeute dadurch erhöht, dass durch Rückführung von 2-Penten in den
 Metatheseschritt die Kreuzmetathese von 1-Buten mit 2-Buten unterdrückt wird, so
 dass hier kein oder möglichst wenig 1-Buten verbraucht wird. Bei der dann bevorzugt
 20 ablaufenden Selbstmetathese von 1-Buten zu 3-Hexen wird zusätzlich Ethen gebildet,
 welches in einer Folgereaktion mit 2-Buten zum Wertprodukt Propen reagiert.

Olefinmischungen, die 1-Buten und 2-Buten und gegebenenfalls Isobuten enthalten, wer-
 den u.a. bei diversen Crackprozessen wie Steamcracking oder FCC-Cracking als C₄-
 25 Fraktion erhalten. Alternativ können Butengemische, wie sie bei der Dehydrierung von
 Butanen oder durch Dimerisierung von Ethen anfallen, eingesetzt werden. In der C₄-
 Fraktion enthaltene Butane verhalten sich inert. Diene, Alkine oder Enine werden vor
 dem erfindungsgemäßen Metatheseschritt mit gängigen Methoden wie Extraktion oder
 Selektivhydrierung entfernt.

30 Der Butengehalt der im Verfahren eingesetzten C₄-Fraktion beträgt 1 bis 100 Gew.-%,
 vorzugsweise 60 bis 90 Gew.-%. Der Butengehalt bezieht sich dabei auf 1-Buten, 2-
 Buten und Isobuten.

35 Vorzugsweise wird eine C₄-Fraktion eingesetzt, wie sie beim Steam- oder FCC-
 Cracken oder bei der Dehydrierung von Butan anfällt.

Dabei wird als C₄-Fraktion vorzugsweise Raffinat II eingesetzt, wobei der C₄-Strom vor der Metathese-Reaktion durch entsprechende Behandlung an Adsorber-Schutzbetten, bevorzugt an hochoberflächigen Aluminiumoxiden oder Molsieben von störenden Verunreinigungen befreit wird.

5

In Schritt d) kann die Trennung in Leichtsiederfraktion B, Mittelsiederfraktion C und Schwersiederfraktion D beispielsweise in einer Trennwandkolonne durchgeführt werden. Hierbei wird die Leichtsiederfraktion B über Kopf, die Mittelsiederfraktion C über einen Mittelaustrag und die Schwersiederfraktion D als Sumpf erhalten.

10

5 bis 100%, vorzugsweise 20 bis 80%, insbesondere 40 bis 60% des in Stufe a) erhaltenen 2-Pentens werden abgetrennt und nachfolgend an einem Isomerisierungskatalysator zu einem Gemisch aus 2-Penten und 1-Penten umgesetzt, wobei das erhaltene Gemisch in Stufe a) zurückgeführt wird. Dadurch werden in die Metathese zusätzlich zu den Methylen-, Ethylen- und Propyleneinheiten Butyleinheiten eingeführt, so dass sich als Produkte zusätzlich 2-Hexen, 3-Hepten und 4-Octen ergeben. Dann wird ein Gemisch aus Butenen, Pentenen, Hexenen, Heptenen und Octenen aus der Metathese-/Isomerisierungseinheit abgezogen und in die Dimerisierung geleitet. Bevorzugt enthält der Strom 0 bis 10 Mol-% Butene, 10 bis 40% Pentene, 60 bis 80% Hexene, 5 bis 30% Heptene und 0 bis 15% Octene, besonders bevorzugt 0 bis 5 Mol-% Butene, 15 bis 25% Pentene, 60 bis 75% Hexene, 10 bis 30% Heptene und 0 bis 10% Octene, wobei die Gesamtmenge 100 Mol-% ergibt.

15

20

25

Die Metathesereaktion wird dabei vorzugsweise in Gegenwart von heterogenen, nicht oder nur geringfügig isomerisierungsaktiven Metathesekatalysatoren durchgeführt, die aus der Klasse der auf anorganischen Trägern aufgetragenen Übergangsmetallverbindungen von Metallen der VI.b, VII.b oder VIII.-Gruppe des Periodensystems der Elemente ausgewählt sind.

30

Bevorzugt wird als Metathesekatalysator Rheniumoxid auf einem Träger, vorzugsweise auf γ -Aluminiumoxid oder auf Al₂O₃/B₂O₃/SiO₂-Mischträgern eingesetzt.

35

Insbesondere wird als Katalysator Re₂O₇/ γ -Al₂O₃ mit einem Rheniumoxid-Gehalt von 1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt 6 bis 12 Gew.-% eingesetzt.

Die Metathese wird bei Flüssigfahrweise vorzugsweise bei einer Temperatur von 0 bis 150°C, besonders bevorzugt 20 bis 110°C sowie einem Druck von 2 bis 200 bar, besonders bevorzugt 5 bis 40 bar, durchgeführt.

- 5 Wenn die Metathese in der Gasphase durchgeführt wird, beträgt die Temperatur vorzugsweise 20 bis 300°C, besonders bevorzugt 50 bis 200°C. Der Druck beträgt in diesem Fall vorzugsweise 1 bis 20 bar, besonders bevorzugt 1 bis 5 bar.

10 Für die Verbesserung der Cyclisdauer der eingesetzten Katalysatoren, vor allem der geträgerten Katalysatoren, empfiehlt sich der Einsatz einer Feed-Reinigung an Adsorberbetten (guard beds). Das Schutzbett dient hierbei zum Trocknen des C₄C₅-Stroms sowie zur Entfernung von Substanzen, welches als Katalysatorgift im nachfolgenden Metatheseschritt wirken können. Die bevorzugten Adsorbermaterialien sind Selexsorb CD und CDO sowie 3Å- und NaX-Molsiebe (13X). Die Reinigung erfolgt in Trocken-

15 türmen bei Temperaturen und Drucken, die bevorzugt so gewählt sind, dass sämtliche Komponenten in der flüssigen Phase vorliegen. Gegebenenfalls wird der Reinigungsschritt zur Feed-Vorwärmung für den nachfolgenden Metatheseschritt eingesetzt. Es kann von Vorteil sein, mehrere Reinigungsschritte miteinander zu kombinieren bzw. hintereinander zu schalten.

20

Druck und Temperatur im Metatheseschritt sind so gewählt, dass sämtliche Reaktionspartner in der flüssigen Phase vorliegen (üblicherweise T = 0 bis 150°C, bevorzugt 20 bis 80°C; p = 2 bis 200 bar). Alternativ kann es aber von Vorteil sein, insbesondere bei

25 Feedströmen mit höherem Isobutengehalt, die Umsetzung in der Gasphase durchzuführen und/oder einen Katalysator einzusetzen, der über eine geringere Acidität verfügt.

In der Regel ist die Umsetzung nach 1 s bis 1 h, vorzugsweise nach 30 s bis 30 min beendet. Sie kann kontinuierlich oder diskontinuierlich in Reaktoren, wie Druckgasgefäßen, Strömungsrohren oder Reaktivdestillationsvorrichtungen durchgeführt werden,

30 wobei Strömungsrohre bevorzugt werden.

35

Stufe b)

In Stufe b) wird ein Teil des in Stufe a) erhaltenen 2-Pentens abgetrennt, an einem Isomerisierungskatalysator zu einem Gemisch aus 2-Penten und 1-Penten umgesetzt, und das so erhaltene Gemisch wird in Stufe a) zurückgeführt.

Die Isomerisierung von 2-Penten nach 1-Penten ist eine Gleichgewichtsreaktion. Cis-2-Penten, trans-2-Penten und 1-Penten liegen im Gleichgewicht nebeneinander vor. Die Reaktion von 2-Penten nach 1-Penten ist schwach endotherm, so dass eine Temperaturerhöhung das Gleichgewicht in Richtung 1-Penten verschiebt. Die thermodynamischen Daten sind in D. Stull, "The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds", J. Wiley, New York 1969 aufgeführt.

Die Isomerisierung findet vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 100 und 500°C statt. Bei der Wahl des Isomerisierungskatalysators ist man nicht weiter eingeschränkt, sofern er in der Lage ist, die beabsichtigte Isomerisierung zu bewirken. Beispielsweise kommen hierfür basische Katalysatoren oder Katalysatoren auf Zeolithbasis zum Einsatz, daneben kann die Isomerisierung auch unter hydrierenden Bedingungen an Edelmetall-haltigen Kontakten erfolgen.

Speziell wird in EP-A 0 718 036 die Verwendung von Erdalkalioxiden auf Aluminiumoxid als Katalysator beschrieben. In DE-A 33 190 99 werden Katalysatoren auf Basis gemischter Aluminiumoxid/Siliziumoxid-Träger aufgeführt, die mit Oxiden der Erdalkalimetalle, Borgruppenmetalle, Lanthaniden oder Elementen der Eisengruppe dotiert sind. EP-A 0 419 630 offenbart einen Katalysator, der aus polymorphen Magnesium-/Aluminiumoxiden hergestellt wird. Ein mit Alkali getränktes gamma-Aluminiumoxid wird in JP 57043055 als Doppelbindungsisomerisierungskatalysator offenbart. Ein Isomerisierungskatalysator bestehend aus Manganoxid auf Aluminiumoxid findet sich in US 4,289,919. EP-A 0 234 498 beschreibt einen Isomerisierungskatalysator aus Magnesium-, Alkalimetall- und Zirkonoxiden dispergiert auf einem Aluminium-Träger. Ein Aluminiumoxid-Katalysator, der zusätzlich Natriumoxid und Siliziumoxid enthält, wird in US 4,229,610 gelehrt.

Beispiele für Zeolith-basierte Kontakte finden sich zum Beispiel in EP-A 0 129 899, welches die Verwendung von Zeolithen des Pentasil-Typs lehrt. Mit Alkali- oder Erdalkalimetallen ausgetauschte Molsiebe werden in US 3,475,511 beschrieben. In US 4,749,819 wird die Verwendung von Alumosilikaten mit einer 8- beziehungsweise 10-

Ring Kanalstruktur als Doppelbindungsisomerisierungskatalysatoren erwähnt. Zeolithe in der Alkali- oder Erdalkaliform werden in US 4,992,613 offenbart. Katalysatoren auf Basis kristalliner Borosilicate werden in US 4,499,326 beschrieben.

5 Stufe c)

In Stufe c) wird das in Stufe b) erhaltene C₄/C₅-Olefinmisch in Gegenwart eines Dimerisierungskatalysators zu einem C₈₋₁₆-Olefinmisch dimerisiert.

- 10 Die erhaltenen erfindungsgemäßen Dimer-Olefinmische weisen vorzugsweise einen mittleren Verzweigungsgrad im Bereich von 1 bis 2,5, besonders bevorzugt 1 bis 2,0, insbesondere 1 bis 1,5 und speziell 1 bis 1,2 auf. Als Verzweigungsgrad eines reinen Olefins ist dabei die Zahl der Kohlenstoffatome, die mit drei Kohlenstoffatomen verknüpft sind, plus zwei mal die Zahl der Kohlenstoffatome, die mit 4 Kohlenstoffatomen
- 15 verknüpft sind, definiert. Der Verzweigungsgrad eines Rein-Olefins ist dabei leicht nach Totalhydrierung zum Alkan via ¹H-NMR über die Integration der Signale der Methylgruppen relativ zu den Methylen- und Methinprotonen messbar.

- Bei Mischungen von Olefinen werden die Verzweigungsgrade mit den Molprozenten
- 20 gewichtet, und so wird ein mittlerer Verzweigungsgrad errechnet.

Die molaren Anteile bestimmt man dabei optimalerweise mittels Gaschromatographie.

- Die Art der Verzweigungen im Olefin ist dabei bevorzugt so gestaltet, dass nach Hydrierung weniger als 10%, bevorzugt weniger als 5%, besonders bevorzugt weniger als
- 25 1% Alkane erhalten werden, die nicht zu den Methyl-, Dimethyl-, Ethylmethyl- und Diethylalkanen zählen. Dies bedeutet, dass die Verzweigungen nur Methyl- und Ethyl-Verzweigungen sind.

- 30 Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Dimerisierung so durchgeführt, dass die Katalyse direkt die gewünschte vorteilhafte Zusammensetzung in Bezug auf die Verzweigungsstrukturen liefert.

- In der Dimerisierung entstehen C₈₋₁₆-Olefine. Aus diesem Strom wird vorzugsweise ein
- 35 Teilstrom (59 bis 99 Mol-% des Gesamtstroms) abgetrennt, enthaltend vorzugsweise weniger als 5 Mol-% C_{<10}, 5 bis 15% C₁₀, 35 bis 55% C₁₁, 25 bis 45% C₁₂, 5 bis 15% C₁₃ und < 5% C_{>13}, bevorzugt < 2 Mol-% C_{<10}, 5 bis 15% C₁₀, 40 bis 50% C₁₁, 30 bis

50% C₁₂, 5 bis 15% C₁₃ und < 2% C_{>13}. Die Summe ergibt 100 Mol-%. Bevorzugt wird der Strom in die Isomerisierungseinheit so ausgewählt, dass nach der Isomerisierung > 70%, bevorzugt > 80% Wertprodukt gemäß der oben angegebenen Zusammensetzung resultiert.

5

Dieser Olefinstrom wird nun zur Alkylierung in Stufe d) verwendet.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden die erhaltenen C₈₋₁₆-Olefine abgetrennt und 5 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 20 Gew.-%, insbesondere 10 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die abgetrennten C₈₋₁₆-Olefine, an Leichtsieder-Bestandteilen der C₈₋₁₆-Olefine werden abgetrennt. Als Leichtsieder-Bestandteile wird der Anteil des C₈₋₁₆-Olefinmischs bezeichnet, der bei einer Destillation zuerst übergeht bzw. den niedrigsten Siedepunkt hat. Der genannte Gewichtsanteil entspricht somit dem Anteil, der bei einer Destillation zunächst übergeht und damit abgetrennt werden kann. Die Abtrennung kann aber auch über beliebige andere geeignete Verfahren erfolgen. Insbesondere wird eine fraktionierte Destillation durchgeführt. Durch die erfindungsgemäß vorzugsweise durchgeführte Abtrennung werden die mehrfach verzweigten Olefine teilweise oder vorzugsweise ganz vom C₈₋₁₆-Olefinmisch abgetrennt. Die Abtrennung kann auch so durchgeführt werden, dass mindestens 80%, vorzugsweise mindestens 90%, insbesondere mindestens 95% der zweifach oder mehrfach verzweigten Olefine abgetrennt werden. Im C₈₋₁₆-Olefinmisch am Ende der Stufe c) verbleiben damit die linearen und einfach verzweigten Olefine und gegebenenfalls geringere Anteile mehrfach verzweigter Olefine. Dem Fachmann sind geeignete Abtrennungungsverfahren und Analyseverfahren zur Bestimmung des Gehaltes an mehrfach verzweigten Olefinen bekannt.

Die genannten Ausführungsformen können mit einem Zusatz von linearen Olefinen in Stufe d), linearen Alkylbenzolen in Stufe e), linearen Alkylarylsulfonaten in Stufe f) oder Kombinationen davon kombiniert werden. Es kann jedoch auch auf einen Zusatz derartiger linearer Verbindungen verzichtet werden.

Werden in den Stufen d), e) und/oder f) lineare Verbindungen zugesetzt, so kann gemäß einer Ausführungsform auf die Abtrennung von Leichtsieder-Bestandteilen in Stufe c) verzichtet werden.

35

Im Dimerisierungsmisch können < 30, bevorzugt < 10 Gew.-% Alkane und < 5 Gew.-% nicht - C₈₋₁₆-Olefine enthalten sein.

Vorzugsweise werden für die Dimerisierung die in dem Metatheseprodukt enthaltenen internen, linearen Pentene, Hexene, Heptene und Octene eingesetzt.

- 5 Die Dimerisierung kann homogenkatalysiert oder heterogenkatalysiert durchgeführt werden. Die homogenkatalysierte Dimerisierung kann in Bezug auf die Verzweigungsstrukturen in weiten Grenzen variiert werden. Neben Nickel-Systemen können beispielsweise Ti-, Zr-, Cr- oder Fe-Systeme eingesetzt werden, die über weitere Cokatalysatoren und Liganden gezielt modifiziert werden können.
- 10 Besonders bevorzugt wird die homogenkatalysierte Dimerisierung in Abwesenheit von Übergangsmetallen mit Aluminiumalkylen AlR_3 katalysiert. Während diese α -Olefine bei sehr milden Bedingungen selektiv zu Vinylidenen umsetzen, gelingt bei drastischeren Bedingungen auch die entsprechende Umsetzung von internen Olefinen. Auch hier werden Dimere mit hohem Vinyliden-Anteil gebildet. Der Anteil zweifach und
- 15 dreifach verzweigter Isomere ist äußerst niedrig.

Die AlR_3 -katalysierte Dimerisierung wird vorzugsweise bei Temperaturen im Bereich von 150 bis 300°C, besonders bevorzugt 180 bis 240°C, insbesondere 210 bis 230°C durchgeführt, der Katalysator wird vorzugsweise destillativ über Sumpf abgetrennt und

20 in die Katalyse rückgeführt.

Zur heterogenen Katalyse werden zweckmäßigerweise Kombinationen von Oxiden von Metallen der VIII. Nebengruppe mit Aluminiumoxid auf Trägermaterialien aus Silizium- und Titanoxiden wie sie beispielsweise aus der DE-A-43 39 713 bekannt sind,

25 eingesetzt. Der heterogene Katalysator kann im Festbett - dann vorzugsweise in grobkörniger Form als 1 bis 1,5 mm-Splitt - oder suspendiert (Partikelgröße 0.05 bis 0,5 mm) eingesetzt werden. Die Dimerisierung wird bei heterogener Durchführung zweckmäßigerweise bei Temperaturen von 80 bis 200°C, vorzugsweise von 100 bis 180°C, unter dem bei der Reaktionstemperatur herrschenden Druck, gegebenenfalls

30 auch unter einem Schutzgasüberdruck, im geschlossenen System ausgeführt. Zur Erzielung optimaler Umsätze wird das Reaktionsgemisch mehrfach im Kreis geführt, wobei kontinuierlich ein bestimmter Anteil des zirkulierenden Produkts ausgeschleust und durch Ausgangsmaterial ersetzt wird.

35 Bei der erfindungsgemäßen Dimerisierung werden Mischungen einfach ungesättigter Kohlenwasserstoffe erhalten, deren Komponenten überwiegend die doppelte Kettenlänge haben wie die Ausgangs-Olefine.

Bei erfindungsgemäß hergestellten C₁₂-Olefingemischen trägt die Hauptkette an den Verzweigungspunkten vorzugsweise Methyl- oder Ethylgruppen.

- 5 Die nach dem vorstehenden Verfahren (vgl. WO 00/39058) erhältlichen Olefingemische stellen wertvolle Zwischenprodukte insbesondere für die im Folgenden beschriebene Herstellung von verzweigten Alkylaromaten zur Herstellung von Tensiden dar.

10 Stufe d)

In Stufe d) wird das in Stufe c) erhaltene C₈₋₁₆-Olefingemisch mit einem aromatischen Kohlenwasserstoff in Gegenwart eines Alkylierungskatalysators unter Bildung von alkyl-aromatischen Verbindungen umgesetzt.

15

Das in Stufe d) eingesetzte C₈₋₁₆-Olefingemisch weist eine optimale Struktur/Linearität auf. Dies bedeutet, dass der Verzweigungsgrad und die Art der Verzweigung optimal gewählt sind, um in Stufe d) vorteilhafte alkylaromatische Verbindungen zu erhalten. Die Einstellung des in Stufe d) optimal einzusetzenden C₈₋₁₆-Olefingemisches kann durch Zumischen linearer Olefine erfolgen. Vorzugsweise werden jedoch höher verzweigte Olefine abgetrennt anstelle eines Zumischens linearer Olefine. Besonders bevorzugt wird bei der Dimerisierung ein geeigneter Katalysator mit einer geeigneten Verfahrensweise kombiniert, um zum optimalen C₈₋₁₆-Olefingemisch zu gelangen. Bei dieser Verfahrensweise werden bei der Alkylierung direkt die gewünschten Strukturen erhalten. Man kann in diesem Fall auf das Zumischen linearer Olefine und das Abtrennen höher verzweigter Olefine verzichten. Es sind auch Kombinationen der beschriebenen Verfahrensweisen möglich.

20

25

30

Sofern in Stufe c) eine Leichtsieder-Abtrennung durchgeführt wird, können wahlweise in Stufe d) 0 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 50 Gew.-%, insbesondere 0 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die in Stufe c) erhaltenen C₈₋₁₆-Olefingemische, an linearen Olefinen zugesetzt werden. Sofern lineare Olefine zugesetzt werden, beträgt deren Menge mindestens 1 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 5 Gew.-%, insbesondere mindestens 10 Gew.-%.

35

Sofern gemäß der zweiten Ausführungsform der Erfindung in Stufe c) keine Leichtsieder-Abtrennung durchgeführt wird, werden in mindestens einer der Stufen d), e) und f)

5 bis 60 Gew.-%, jeweils bezogen auf die in der vorherigen Stufe erhaltenen Gemische, der linearen Verbindungen zugesetzt. Dies bedeutet, dass in Stufe d) zusätzlich lineare Olefine zugesetzt werden und/oder in Stufe e) zusätzlich lineare Alkylbenzole zugesetzt werden und/oder in Stufe e) zusätzlich lineare Alkylarylsulfonate zugesetzt werden. Es können damit in jeder der Stufen c), d) und e), wie auch in einzelnen oder
5 zwei der Stufen lineare Verbindungen zugesetzt werden. In Stufe c) können so 5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 50 Gew.-%, insbesondere 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die in Stufe c) erhaltenen C₀₋₁₂-Olefingemische, an linearen Olefinen zugesetzt werden.

10

Auf die Stufen d), e) und f) insgesamt bezogen werden vorzugsweise höchstens 60 Gew.-%, besonders bevorzugt höchstens 40 Gew.-%, insbesondere höchstens 30 Gew.-% der linearen Verbindungen zugesetzt. Wird diese Höchstmenge bereits durch den Zusatz in einer der Stufen erreicht, wird in den anderen Stufen auf einen Zusatz
15 linearer Verbindungen verzichtet.

Durch den Zusatz der linearen Verbindungen kann das Eigenschaftsprofil der Alkylarylsulfonate über die vorteilhafte Synthesesequenz hinaus an das jeweilige gewünschte Anwendungsgebiet und Anforderungsprofil angepasst werden.

20

Die jeweils genannten Untergrenzen können mit den jeweils genannten Obergrenzen zu erfindungsgemäß möglichen Bereichen kombiniert werden.

Dabei wird vorzugsweise ein Alkylierungskatalysator eingesetzt, der zu alkylaromatischen Verbindungen führt, die im Alkylrest ein bis drei Kohlenstoffatome mit einem H/C-Index von 1 aufweisen.

25

Die Alkylierung kann im Prinzip in Gegenwart beliebiger Alkylierungskatalysatoren durchgeführt werden.

30

Obwohl AlCl₃ und HF im Prinzip einsetzbar sind, bieten heterogene bzw. formselektive Katalysatoren Vorteile. Aus Gründen der Anlagensicherheit und des Umweltschutzes werden heute Feststoffkatalysatoren bevorzugt, dazu zählen zum Beispiel der im DETAL-Prozeß eingesetzte fluorierte Si/Al-Katalysator, eine Reihe von formselektiven
35 Katalysatoren bzw. geträgerte Metalloxidkatalysatoren, sowie Schichtsilikate und Tone.

Bei der Auswahl des Katalysators ist ungeachtet des großen Einflusses des eingesetzten Feedstocks die Minimierung von durch den Katalysator gebildeten Verbindungen wichtig, die dadurch gekennzeichnet sind, dass sie im Alkylrest C-Atome mit einem H/C-Index von 0 beinhalten. Des Weiteren sollen Verbindungen gebildet werden, die
5 im Mittel im Alkylrest 1 bis 3 C-Atome mit einem H/C-Index von 1 aufweisen. Dies kann insbesondere durch die Auswahl geeigneter - Katalysatoren erreicht werden, die einerseits durch ihre Geometrie die Bildung der unerwünschten Produkte unterdrücken und andererseits aber eine ausreichende Reaktionsgeschwindigkeit zulassen.

10 Die erfindungsgemäßen alkylaromatischen Verbindungen weisen einen charakteristischen Anteil von primären, sekundären, tertiären und quartären Kohlenstoffatomen im Alkylrest (Seitenkette) auf. Dieser spiegelt sich wider in der Anzahl von Kohlenstoffatomen im Alkylrest mit einem H/C-Index von 0 bis 3. Der H/C-Index definiert dabei die Anzahl der Protonen pro Kohlenstoffatom im Alkylrest. Vorzugsweise weisen die erfindungsgemäßen Gemische alkylaromatischer Verbindungen nur einen geringen Anteil
15 an C-Atomen im Alkylrest mit einem H/C-Index von 0 auf. Vorzugsweise ist der Anteil an C-Atomen im Alkylrest mit einem H/C-Index von 0 im Mittel aller Verbindungen < 15%, besonders bevorzugt < 10%. Der Anteil an Kohlenstoffatomen im Alkylrest mit einem H/C-Index von 0, die gleichzeitig an den Aromaten gebunden sind, beträgt ≥
20 80%, bevorzugt ≥ 90%, besonders bevorzugt ≥ 95% aller Kohlenstoffatome im Alkylrest mit einem H/C-Index von 0.

Vorzugsweise weisen die erfindungsgemäßen Gemische alkylaromatischer Verbindungen im Mittel 1 bis 3, bevorzugt 1 bis 2,5, besonders bevorzugt 1 bis 2 Kohlenstoffatome in der Seitenkette (d.h. ohne die aromatischen C-Atome zu zählen) mit einem H/C-Index von 1 auf. Der Anteil an Verbindungen mit drei Kohlenstoffatomen dieses Typs liegt bevorzugt bei < 30%, besonders bevorzugt < 20%, insbesondere < 10%.

30 Eine Steuerung des Anteils der Kohlenstoffatome, die einen bestimmten H/C-Index aufweisen, kann durch geeignete Wahl des eingesetzten Katalysators erfolgen. Bevorzugt eingesetzte Katalysatoren, mit denen vorteilhafte H/C-Verteilungen erzielt werden, sind Mordenit, β -Zeolith, L-Zeolith, MCM-58, MCM-68 und Faujasit. Insbesondere bevorzugt sind Mordenit und Faujasit.

35 Bei der Auswahl der Katalysatoren ist darüber hinaus auf deren Neigung hinsichtlich Deaktivierung zu achten. Eindimensionale Porensysteme weisen meistens den Nachteil einer raschen Verstopfung der Poren durch Abbau- bzw. Aufbauprodukte aus dem

Prozess auf. Katalysatoren mit mehrdimensionalen Porensystemen sind daher zu bevorzugen.

Die eingesetzten Katalysatoren können natürlichen oder synthetischen Ursprungs sein, deren Eigenschaften sind durch literaturbekannte Methoden (z.B. Ionenaustausch, Steaming, Blockierung azider Zentren, Auswaschen von Extra-Gitter-Spezies, etc.) in gewissem Umfang einstellbar. Wichtig für die vorliegende Erfindung ist, dass die Katalysatoren zumindest zum Teil sauren Charakter aufweisen.

Je nach Anwendungsart liegen die Katalysatoren entweder als Pulver oder als Formkörper vor. Die Verbindungen der Matrices der Formkörper gewährleisten ausreichende mechanische Stabilität jedoch ist ein freier Zugang der Moleküle zu den aktiven Bestandteilen der Katalysatoren durch ausreichende Porosität der Matrices zu gewährleisten. Die Herstellung solcher Formkörper ist literaturbekannt und wird nach dem Stand der Technik ausgeführt.

Bevorzugte Reaktionsdurchführung

Die Alkylierung wird derart durchgeführt, dass man den Aromaten (das Aromatengemisch) und das Olefin(gemisch) in einer geeigneten Reaktionszone durch Inkontaktbringen mit dem Katalysator reagieren lässt, nach der Reaktion das Reaktionsgemisch aufarbeitet und so die Wertprodukte gewinnt.

Geeignete Reaktionszonen stellen z.B. Rohrreaktoren oder Rührkessel dar. Liegt der Katalysator in fester Form vor, so kann er entweder als Aufschlämmung (Slurry), als Festbett oder als Wirbelbett eingesetzt werden. Auch die Ausführung als katalytische Destillation ist möglich.

Die Reaktionspartner liegen entweder in flüssigem und/oder in gasförmigem Zustand vor.

Die Reaktionstemperatur wird so gewählt, dass auf der einen Seite möglichst vollständiger Umsatz des Olefins stattfindet und auf der anderen Seite möglichst wenig Nebenprodukte entstehen. Die Wahl der Temperaturführung hängt außerdem entscheidend vom gewählten Katalysator ab. Reaktionstemperaturen zwischen 50°C und 500°C (bevorzugt 80 bis 350°C, besonders bevorzugt 80-250°C) sind anwendbar.

Der Druck der Reaktion richtet sich nach der gewählten Fahrweise (Reaktortyp) und beträgt zwischen 0,1 und 100 bar, die Katalysatorbelastung (WHSV) wird zwischen 0,1 und 100 gewählt. In der Regel arbeitet man bei Eigendruck (dem Dampfdruck des Systems) oder darüber.

Die Reaktionspartner können optional mit inerten Stoffen verdünnt werden. Inerte Stoffe sind bevorzugt Paraffine.

Das molare Verhältnis von Aromat:Olefin wird üblicherweise zwischen 1:1 und 100:1 (bevorzugt 2:1-20:1) eingestellt.

Aromatische Einsatzstoffe

Möglich sind alle aromatischen Kohlenwasserstoffe der Formel Ar-R, wobei Ar einen monocyclischen oder bicyclischen aromatischen Kohlenwasserstoff-Rest darstellt und R aus H, C₁₋₅-Alkyl bevorzugt C₁₋₃-Alkyl, OH, OR etc., bevorzugt H oder C₁₋₃-Alkyl ausgewählt ist. Bevorzugt sind Benzol und Toluol.

Stufe e)

In Stufe e) werden die in Stufe d) erhaltenen alkylaromatischen Verbindungen sulfoniert und zu Alkylarylsulfonaten neutralisiert.

Die Alkylaryle werden durch

- 1) Sulfonierung (z.B. mit SO₃, Oleum, Chlorsulfonsäure, etc., bevorzugt mit SO₃) und
- 2) Neutralisation (z.B. mit Na-, K-, NH₄-, Mg-Verbindungen, bevorzugt mit Na-Verbindungen)

zu Alkylarylsulfonaten umgesetzt. Sulfonierung und Neutralisation sind in der Literatur hinreichend beschrieben und werden nach dem Stand der Technik ausgeführt. Die Sulfonierung wird bevorzugt in einem Fallfilmreaktor ausgeführt, kann aber auch in einem Rührkessel erfolgen. Die Sulfonierung mit SO₃ ist der Sulfonierung mit Oleum vorzuziehen.

Mischungen

5 Die nach oben beschriebenen Verfahren hergestellten Verbindungen werden entweder als solche weiterverarbeitet, oder vorher mit linearen Alkylarylen gemischt und dann der Weiterverarbeitung zugeführt. Um diesen Prozess zu vereinfachen, kann es auch sinnvoll sein, die Rohstoffe, die zur Herstellung der oben genannten anderen Alkylaryle verwendet werden, direkt mit den Rohstoffen des vorliegenden Verfahrens zu mischen
10 und dann das erfindungsgemäße Verfahren durchzuführen. So ist z.B., wie beschrieben, die Mischung von leicht verzweigten Olefinströmen aus dem erfindungsgemäßen Verfahren mit linearen Olefinen sinnvoll. Auch Mischungen der Alkylarylsulfonsäuren bzw. der Alkyl-arylsulfonate sind anwendbar. Die Mischungen werden immer in Hinblick auf die Optimierung der Produktqualität der aus dem Alkylaryl gefertigten Tenside
15 vorgenommen.

In Stufe e) können vor der Sulfonierung zusätzlich lineare Alkylbenzole zugesetzt werden. Ihre Menge beträgt 0 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 50 Gew.-%, insbesondere 0 bis 30 Gew.-%. Sofern in Stufe c) keine Leichtsieder-Abtrennung durchgeführt wird, und in den Stufen d) und f) kein Zusatz linearer Verbindungen erfolgt, beträgt die
20 Mindestmenge 5 Gew.-%, vorzugsweise 10 Gew.-%. Auf die vorstehenden Ausführungen zur Gesamtmenge der zugesetzten linearen Verbindungen wird verwiesen. In den linearen Alkylbenzolen entspricht die Kettenlänge der Alkylreste vorzugsweise der Kettenlänge der Alkylreste, wie sie aus Stufe c) in den alkylaromatischen Verbindungen erhalten wird. Zu (C₁₀-Alkyl)-benzolen werden vorzugsweise lineare (C₁₀-Alkyl)-benzole
25 zugesetzt, entsprechend zu (C₁₂-Alkyl)-benzolen lineare (C₁₂-Alkyl)-benzole.

Einen beispielhaften Überblick über Alkylierung, Sulfonierung, Neutralisation gibt z.B. „Alkylarylsulfonates: History, Manufacture, Analysis and Environmental Properties“ in
30 Surf. Sci. Ser. 56 (1996) Kapitel 2, Marcel Dekker, New York und darin enthaltene Referenzen.

Stufe f)

35 In Stufe f) können die in Stufe e) enthaltenen Alkylarylsulfonate zusätzlich mit linearen Alkylarylsulfonaten abgemischt werden.

- In Stufe f) werden vorzugsweise 0 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt 0 bis 50 Gew.-%, insbesondere 0 bis 30 Gew.-% lineare Alkylarylsulfonate zugemischt. Sofern in Stufe c) keine Abtrennung von Leichtsieder-Bestandteilen stattfindet und in den Stufen d) und e) kein Zusatz linearer Verbindungen erfolgt, beträgt die Mindestmenge vorzugsweise 5 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 10 Gew.-%. Auf die vorstehend angegebenen bevorzugten Gesamtmengen beim Zusatz linearer Verbindungen wird verwiesen.
- Sämtliche Gewichtsangaben beziehen sich jeweils auf die in der vorhergehenden Stufe erhaltenen Gemische.
- Die Erfindung betrifft auch Alkylarylsulfonate, die nach einem wie vorstehend beschriebenen Verfahren erhältlich sind.
- Die erfindungsgemäßen Alkylarylsulfonate werden vorzugsweise als Tenside, insbesondere in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzt. Die Erfindung betrifft auch ein Wasch- und Reinigungsmittel, enthaltend neben üblichen Inhaltsstoffen Alkylarylsulfonate, wie sie vorstehend beschrieben sind.
- Nicht ausschließliche Beispiele üblicher Inhaltsstoffe der erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel sind z.B. in WO 02/44114 und WO 02/14266 aufgeführt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Alkylaryl-Verbindungen durch

- 5 a) Umsetzung eines C_4/C_5 -Olefin-Gemisches an einem Metathesekatalysator zur Herstellung eines 2-Penten enthaltenden C_{4-8} -Olefin Gemisches und gegebenenfalls Abtrennung des C_{4-8} -Olefin Gemisches,
- 10 b) Abtrennung von 5 bis 100% des in Stufe a) erhaltenen 2-Pentens und nachfolgende Umsetzung an einem Isomerisierungskatalysator zu einem Gemisch aus 2-Penten und 1-Penten, das in Stufe a) zurückgeführt wird,
- 15 c) Dimerisierung des in Stufe b) nach der Abtrennung erhaltenen C_{4-8} -Olefin Gemisches in Gegenwart eines Dimerisierungskatalysators zu einem C_{8-16} -Olefin enthaltenden Gemisch, Abtrennung der C_{8-16} -Olefine und gegebenenfalls Abtrennung eines Teilstroms davon,
- 20 d) Umsetzung der in Stufe c) erhaltenen C_{8-16} -Olefin Gemische beziehungsweise des Teilstroms mit einem aromatischen Kohlenwasserstoff in Gegenwart eines Alkylierungskatalysators zur Bildung von alkylaromatischen Verbindungen, wobei vor der Umsetzung zusätzlich 0 bis 60 Gew.-%, bezogen auf die in Stufe c) erhaltenen C_{8-16} -Olefin Gemische, an linearen Olefinen zugesetzt werden können,
- 25 e) gegebenenfalls Sulfonierung der in Stufe d) erhaltenen alkylaromatischen Verbindungen und Neutralisation zu Alkylarylsulfonaten, wobei vor der Sulfonierung zusätzlich 0 bis 60 Gew.-%, bezogen auf die in Stufe d) erhaltenen alkylaromatischen Verbindungen, an linearen Alkylbenzolen zugesetzt werden können, sofern keine Zumischung in Stufe d) erfolgt ist,
- 30 f) gegebenenfalls Abmischen der in Stufe e) erhaltenen Alkylarylsulfonate mit 0 bis 60 Gew.-%, bezogen auf die in Stufe e) erhaltenen Alkylarylsulfonate, an linearen Alkylarylsulfonaten, sofern keine Zumischungen in Stufen d) und e) erfolgt sind.
- 35

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in mindestens einer der Stufen d), e) und f) 5 bis 60 Gew.-%, jeweils bezogen auf die in der vorherigen Stufe erhaltenen Gemische, der linearen Verbindungen zugesetzt werden und die Summe der Zusetzungen nicht mehr als 80 Gew.-% beträgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Metathesekatalysator in Stufe a) ausgewählt ist aus Verbindungen eines Metalls der Gruppe VIb, VIIb der VIII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente, und/oder dass man in Stufe b) einen Dimerisierungskatalysator einsetzt, der wenigstens ein Element der VIII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente enthält.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die in Stufe b) erhaltenen Dimer-Olefin Gemische einen mittleren Verzweigungsgrad im Bereich von 1 bis 2,5 aufweisen.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das in die Stufe c) geleitete C₄₋₈-Olefin Gemisch 0 bis 10 Mol-% Butene, 10 bis 40 Mol-% Pentene, 60 bis 80 Mol-% Hexene, 5 bis 30 Mol-% Heptene und 0 bis 15 Mol-% Octene enthält, deren Gesamtmenge 100 Mol-% ergibt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das in die Stufe d) geleitete C₁₋₁₆-Olefin Gemisch beziehungsweise der Teilstrom weniger als 5 Mol-% C_{<10}-Olefine, 5 bis 15 Mol-% C₁₀-Olefine, 35 bis 55 Mol-% C₁₁-Olefine, 25 bis 45 Mol-% C₁₂-Olefine, 5 bis 15 Mol-% C₁₃-Olefine und weniger als 5 Mol-% C_{>13}-Olefine enthält, deren Gesamtmenge 100 Mol-% ergibt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass in Stufe c) ein Alkylierungskatalysator eingesetzt wird, der zu alkylaromatischen Verbindungen führt, die im Alkylrest 1 bis 3 Kohlenstoffatome mit einem H/C-Index von 1 aufweisen.
8. Alkylaryle und Alkylarylsulfonate, erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7.

9. Verwendung von Alkylarylsulfonaten gemäß Anspruch 8 als Tenside.
- 5 10. Wasch- und Reinigungsmittel, enthaltend neben üblichen Inhaltsstoffen Alkylarylsulfonate gemäß Anspruch 8.